PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-071949

(43) Date of publication of application: 12.03.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/30 C08J 5/18 C08J 7/02 G02F 1/1335 G02F 1/13363 // C08L 1:10

(21)Application number: 2000-265652

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

01.09.2000

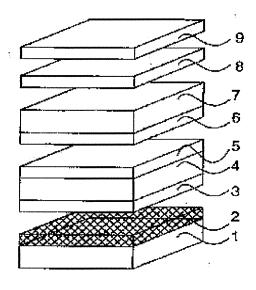
(72)Inventor: OGAWA MASATAKA

(54) OPTICAL COMPENSATION SHEET, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To optically compensate a liquid crystal cell with only a cellulose acetate film.

SOLUTION: The optical compensation sheet composed of a sheet of a cellulose acetate film containing cellulose acetate having an acetylation degree within the range of 59.0–61.5%, having an Re retardation value within the range of 20–200 nm, having an Rth retardation value within the range of 70–400 nm and having an absolute value of the maximum curl value within the range of 0–20/m under 25° C temperature and 65% relative humidity surroundings, is used for a liquid crystal display device.



		ļ

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-71949

(P2002-71949A)

(43)公開日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号		FΙ				Ŧ	マコード(参考)
G 0 2 B	5/30			G 0 2	В	5/30			$2\mathrm{H}049$
C 0 8 J	5/18	CEP		C 0 8	3 J	5/18		CEP	2H091
	7/02	CEP				7/02		CEPA	4F071
G 0 2 F	1/1335	5 1 0		G 0 2	2 F	1/1335		5 1 0	4 F 0 7 3
	1/13363					1/13363			
			審查請求	未請求	諸家	項の数7	OL	(全 17 頁)	最終頁に続く
				T					

(21)出願番号 特願2000-265652(P2000-265652)

(22)出願日 平成12年9月1日(2000.9.1) (71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 小川 雅隆

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

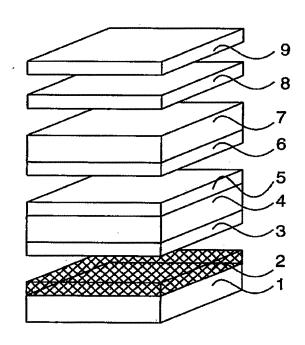
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学補償シート、偏光板およびそれを用いた液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】 セルロースアセテートフィルムのみで、液晶 セルを光学的に補償する。

【解決手段】 酢化度が59.0乃至61.5%の範囲 にあるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースア セテートフイルムからなり、Reレターデーション値が 20乃至200nmの範囲にあり、Rthレターデーシ ョン値が70乃至400mmの範囲にあり、そして、温 度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカー ル値の絶対値がO乃至20/mの範囲にある光学補償シ ートを液晶表示装置に利用する。



(2)

20

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酢化度が59.0乃至61.5%の範囲 にあるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースア セテートフイルムからなり、下記式(I)により定義さ れるReレターデーション値が20乃至200nmの範 囲にあり、下記式(II)により定義されるRthレター デーション値が70乃至400nmの範囲にあり、そし て、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大 のカール値の絶対値がO乃至20/mの範囲にあること を特徴とする光学補償シート:

- (I) $Re = (nx-ny) \times d$
- Rth= { (n x + n y) / 2 n z} $\times d$ (II)[式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率で あり; n v は、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であ り;nzは、フイルムの厚み方向の屈折率であり;そし て、 d は、フイルムの厚さである]。

【請求項2】 前記のセルロースアセテートフイルムの 少なくとも一方の面に、蒸気を吹き付ける処理がされて いることを特徴とする請求項1に記載の光学補償シー h.,

【請求項3】 前記の蒸気が、水、塩化メチレン、酢酸 メチル、アセトン、あるいは、それらの混合物を蒸発さ せた蒸気であることを特徴とする請求項2に記載の光学 補償シート。

【請求項4】 偏光膜およびその両側に配置された二枚 の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一 方が、酢化度59.0乃至61.5%であるセルロース アセテートを含む一枚のセルロースアセテートフイルム からなり、下記式(I)により定義されるReレターデ ーション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式 30 (II) により定義されるRthレターデーション値が7 0乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、 相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対 値がO乃至20/mの範囲にあることを特徴とする偏光 板:

- (I) $Re = (nx - ny) \times d$
- $Rth = \{ (n x + n y) / 2 n z \} \times d$ [式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率で あり; nyは、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であ り; n z は、フイルムの厚み方向の屈折率であり; そし 40 て、dは、フイルムの厚さである]。

【請求項5】 液晶セルおよびその両側に配置された二 枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に 配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であ って、液晶セルと偏光板との間に配置される二枚の透明 保護膜の一方が、酢化度59.0乃至61.5%である セルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテー トフイルムからなり、下記式(I)により定義されるR e レターデーション値が20乃至200nmの範囲にあ り、下記式(II)により定義されるRthレターデーシ 50

ョン値が70乃至400mmの範囲にあり、そして、温 度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカー ル値の絶対値がO乃至2O/mの範囲にあることを特徴 とする液晶表示装置:

- $Re = (nx ny) \times d$
- $Rth = \{ (n x + n y) / 2 n z \} \times d$ (II)「式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率で あり; n y は、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であ り;nzは、フイルムの厚み方向の屈折率であり;そし 10 て、dは、フイルムの厚さである]。

【請求項6】 液晶セルがVAモード、TNモード、ま たはn-ASMモードの液晶セルである請求項5に記載 の液晶表示装置。

【請求項7】 反射板、液晶セルおよび偏光膜がこの順 に積層されている反射型液晶表示装置であって、反射板 と偏光膜の間に、酢化度59.0乃至61.5%である セルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテー トフイルムが配置され、セルロースアセテートフイルム が、下記式(I)により定義されるReレターデーショ ン値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II) により定義されるRthレターデーション値が70乃至 400mmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿 度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0 乃至20/mの範囲にあることを特徴とする反射型液晶 表示装置:

- (I) $Re = (nx ny) \times d$
- (11) $Rth = \{ (n x + n y) / 2 - n z \} \times d$ [式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率で あり;nyは、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であ り; nzは、フイルムの厚み方向の屈折率であり; そし て、dは、フイルムの厚さである]。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロースアセテ ートからなる光学補償シートおよびそれを用いた偏光板 と液晶表示装置に関する。

[0002]

【従来の技術】セルロースアセテートフイルムは、その 強靭性と難燃性から各種の写真材料や光学材料に用いら れている。セルロースアセテートフイルムは、代表的な 写真感光材料の支持体である。また、セルロースアセテ ートフイルムは、液晶表示装置にも用いられている。セ ルロースアセテートフイルムには、他のポリマーフイル ムと比較して、光学的等方性が高い(レターデーション 値が低い)との特徴がある。従って、光学的等方性が要 求される用途、例えば偏光板には、セルロースアセテー トフイルムを用いることが普通である。液晶表示装置の 光学補償シートには、逆に光学的異方性(高いレターデ ーション値)が要求される。従って、光学補償シートと しては、ポリカーボネートフイルムやポリスルホンフイ

ルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフ イルムを用いることが普通である。

【0003】以上のように光学材料の技術分野では、ポ リマーフイルムに光学的異方性(高いレターデーション 値) が要求される場合には合成ポリマーフイルムを使用 し、光学的等方性(低いレターデーション値)が要求さ れる場合にはセルロースアセテートフイルムを使用する ことが一般的な原則であった。欧州特許0911656 A 2 号明細書には、従来の一般的な原則を覆して、光学 的異方性が要求される用途にも使用できる高いレターデ ーション値を有するセルロースアセテートフイルムが開 示されている。このセルロースアセテートフイルムを偏 光板と液晶セルの間に挿入することにより表示品位の高 い液晶表示装置の得られることが記載されている。

【0004】また、光学補償シートを応用した λ/4板 は、反射防止膜や液晶表示装置に関連する多くの用途を 有している。しかし、λ/4板と称していても、ある特 定波長で $\lambda / 4$ を達成しているものが大部分であった。 特開平5-27118号および同5-27119号の各 公報には、レターデーションが大きい複屈折性フイルム 20 と、レターデーションが小さい複屈折率フイルムとを、 それらの光軸が直交するように積層させた λ / 4 板が開 示されている。二枚のフイルムのレターデーションの差 が可視光域の全体にわたり λ/4 であれば、理論的に は、可視光域の全体にわたり λ / 4 板として機能する。

【0005】特開平10-68816号公報に、特定波 長において $\lambda/4$ となっているポリマーフイルムと、そ れと同一材料からなり同じ波長において λ/2となって いるポリマーフイルムとを積層させて、広い波長領域で $\lambda/4$ が得られる $\lambda/4$ 板が開示されている。特開平1 0-90521号公報にも、二枚のポリマーフイルムを 積層することにより広い波長領域で1/4を達成できる λ/4板が開示されている。以上のポリマーフイルムと しては、ポリカーボネートのような合成ポリマーの延伸 フイルムが使用されていた。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】前記の光学補償シート を用いれば、ある程度液晶セルを光学的に補償可能であ るが、さらに表示品位を改善する余地がある。また、光 学補償シートを応用した従来の λ / 4 板においては、二 枚のポリマーフイルムを積層することにより、広い波長 領域でλ/4を達成することができる。しかし、そのた めには、二枚のポリマーフイルムの角度を厳密に調整し ながら積層する必要がある。一枚のポリマーフイルムか らなる λ / 4 板も提案されている。しかし、広い波長領 域で λ / 4 が達成されている一枚のフイルムは、ほとん ど存在していない。さらに、一枚のポリマーフイルムか らなる λ / 4 板を液晶表示装置に組み込んで使用して も、液晶表示装置の視野角が期待される程には改善され ないことも判明した。

【0007】そして、前記の光学補償シートとしてセル ロースアセテートフイルムを用いると、セルロースアセ テートフイルムがカールして様々な問題を生じる場合が ある。カールは、フイルムの厚さ方向に密度分布や可塑 剤分布や、溶剤乾燥工程で生じる収縮歪みの分布が存在 しているためと考えられる。また、セルロースアセテー トからなる光学補償シートは、さまざまな環境で使用さ れる。例えば自動車搭載用の液晶ディスプレイ等のよう に高温、高湿下で使用される場合もある。従って、セル ロースアセテートフイルムには、さまざまな環境での変 形、すなわちカール値が小さいことが求められる。さら に、セルロースアセテートを、偏光板と貼り合わせる工 程または偏光板の保護膜として用いるために偏光膜と貼 り合わせる工程において、カール値が大きいと貼り合わ せ時に気泡が入るなどの故障を生じやすくなり、このこ とからもカール値が小さいことが要求される。

【0008】本発明の目的は、セルロースアセテートフ イルムのみからなる光学補償シートを提供し、セルロー スアセテートフイルムのみで、液晶セルを光学的に補償 することである。また本発明の目的は、一枚のセルロー スアセテートフイルムにより、広い波長領域でλ/4を 達成することである。さらにまた、本発明の目的は、偏 光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学 補償機能を追加することである。さらにまた、本発明の 目的は、セルロースアセテートフイルムによって光学的 に補償された液晶表示装置を提供することである。さら にまた、本発明の目的は、気泡の混入の少ない偏光板を 提供し、それを用いた、表示欠陥の少ない液晶表示装置 を提供することである。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記 (1)~(3)の光学補償シート、下記(4)の偏光板 および下記(5)~(7)の液晶表示装置により達成さ れた。

(1) 酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセ ルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセテート フイルムからなり、下記式(I)により定義されるRe レターデーション値が20乃至200nmの範囲にあ り、下記式(II)により定義されるRthレターデーシ ョン値が70乃至400nmの範囲にあり、そして、温 度25℃、相対湿度65%の環境下における最大のカー ル値の絶対値がO乃至20/mの範囲にあることを特徴 とする光学補償シート。レターデーション値は、波長5 50nmでの測定値である。

 $Re = (nx - ny) \times d$ (I)

(II)Rth= { (n x + n y) / 2 - n z} $\times d$ 式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率であ り;nyは、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であ り; n z は、フイルムの厚み方向の屈折率であり; そし て、dは、フイルムの厚さである。一般にカールは、幅

方向、長手方向の二方向で測定するが、本明細書中、カ ール値とは、両者のうちの大きい値を意味する。

(2) 前記のセルロースアセテートフイルムの少なくと も一方の面に、蒸気を吹き付ける処理がされていること を特徴とする(1)に記載の光学補償シート。

【0010】(3)前記の蒸気が、水、塩化メチレン、 酢酸メチル、アセトン、あるいは、それらの混合物を蒸 発させた蒸気であることを特徴とする(2)に記載の光 学補償シート。

(4) 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保 10 護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が、酢 化度59.0乃至61.5%であるセルロースアセテー トを含む一枚のセルロースアセテートフイルムからな り、下記式(I)により定義されるReレターデーショ ン値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式(II) により定義されるRthレターデーション値が70乃至 400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、相対湿 度65%の環境下における最大のカール値の絶対値が0 乃至20/mの範囲にあることを特徴とする偏光板。レ ターデーション値は、波長550nmでの測定値であ る。

(I) $Re = (nx - ny) \times d$

(II) Rth= { (nx+ny)/2-nz} × d 式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率であ り;nyは、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であ り;nzは、フイルムの厚み方向の屈折率であり;そし て、dは、フイルムの厚さである。

【0011】(5)液晶セルおよびその両側に配置され た二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両 側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置 であって、液晶セルと偏光板との間に配置される二枚の 透明保護膜の一方が、酢化度59.0乃至61.5%で あるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセ テートフイルムからなり、下記式(I)により定義され るReレターデーション値が20乃至200nmの範囲 にあり、下記式(II)により定義されるRthレターデ ーション値が70乃至400mmの範囲にあり、そし て、温度25℃、相対湿度65%の環境下における最大 のカール値の絶対値がO乃至20/mの範囲にあること を特徴とする液晶表示装置。レターデーション値は、波 40 長550nmでの測定値である。

(I) $Re = (nx - ny) \times d$

(II) Rth= { (nx+ny)/2-nz} × d 式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率であ り;nyは、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であ り;nzは、フイルムの厚み方向の屈折率であり;そし て、dは、フイルムの厚さである。

(6) 液晶セルがVAモード、TNモード、またはn-ASMモードの液晶セルである(5)に記載の液晶表示 装置。

【0012】(7)反射板、液晶セルおよび偏光膜がこ の順に積層されている反射型液晶表示装置であって、反 射板と偏光膜の間に、酢化度59.0乃至61、5%で あるセルロースアセテートを含む一枚のセルロースアセ テートフイルムが配置され、セルロースアセテートフイ ルムが、下記式(I)により定義されるReレターデー ション値が20乃至200nmの範囲にあり、下記式 (II) により定義されるRthレターデーション値が7 0乃至400nmの範囲にあり、そして、温度25℃、 相対湿度65%の環境下における最大のカール値の絶対 値が0乃至20/mの範囲にあることを特徴とする反射 型液晶表示装置。レターデーション値は、波長550n mでの測定値である。

(I) $Re = (nx - ny) \times d$

Rth= { (n x + n y) / 2 - n z} × d (11)式中、nxは、フイルム面内の遅相軸方向の屈折率であ り;nyは、フイルム面内の進相軸方向の屈折率であ り;nzは、フイルムの厚み方向の屈折率であり;そし て、dは、フイルムの厚さである。

[0013]

20

【発明の効果】本発明者は、欧州特許0911656A 2号明細書に開示されているセルロースアセテートフイ ルムを改良して、フイルムのみで液晶セルを光学的に補 償することに成功した。セルロースアセテートフイルム への添加剤(具体的には、二つの芳香族環を有する芳香 族化合物)の種類と量あるいは製造条件(例えば、フイ ルムの延伸条件)を調節することによって、波長550 nmでのReレターデーション値が20乃至200nm であり、Rthレターデーション値が70乃至400n mであるセルロースアセテートフイルムが得られる。こ のセルロースアセテートフイルムは、液晶セルを光学的 に補償するために充分な光学的異方性を有している。従 って、一枚のセルロースアセテートフイルムのみからな る光学補償シートが得られる。

【0014】そして、セルロースアセテートフイルムの 素材と製造方法を調節することにより、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成する光学補償シート $(\lambda/4$ 板) を提供す ることに成功した。さらに、この光学補償シート(λ/ 4板)を液晶表示装置に取り付けて使用することによ り、視野角が著しく改善される。一枚のセルロースアセ テートフイルムを用いて広い波長領域で 1/4を達成で きる光学補償シート (λ/4板) が得られたことで、従 来の二枚のポリマーフイルムの角度を厳密に調整しなが ら積層する工程が不要となった。

【0015】偏光板の保護膜は、一般にセルロースアセ テートフイルムからなる。上記のセルロースアセテート フイルムを偏光板の一方の保護膜として用いると、偏光 板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補 償機能を追加できる。そして、光学補償シートのカール 値を調節することにより、偏光板への気泡の混入を防止

でき、欠陥の少ない偏光板を得ることができる。なお、 酢化度が59.0未満のセルロースアセテートフイルム を使用すると、上記の光学異方性を容易に達成できる が、セルロースアセテートフイルムとしての物性が低下 する。本発明では、酢化度が59.0万至61.5%で あるセルロースアセテートフイルムを使用し、他の手段 (上記の添加剤や製造条件の調節) で上記のレターデー ション値を達成することにより、光学的異方性と物性の 双方が優れたセルロースアセテートフイルムを得てい る。

7

[0016]

【発明の実施の形態】[フイルムのレターデーション] フイルムのReレターデーション値およびRthレターデ ーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で 定義される。

- (I) $Re = (nx - ny) \times d$
- $Rth = \{ (n x + n y) / 2 n z \} \times d$ (II)式(I)および(II)において、nxは、フイルム面内 の遅相軸方向(屈折率が最大となる方向)の屈折率であ る。式(I)および(II)において、nyは、フイルム 面内の進相軸方向(屈折率が最小となる方向)の屈折率 である。式(II) において、nzは、フイルムの厚み方 向の屈折率である。式(I)および(II)において、d は、単位をnmとするフイルムの厚さである。本明細書 中、特に記載のないレターデーション値は、波長550 nmでの測定値を意味する。

【0017】本発明では、セルロースアセテートフイル ムのReレターデーション値を20乃至200nmに、 そして、Rthレターデーション値を70乃至400nm に調節する。また、Reレターデーション値を20乃至 70nmに、そして、Rthレターデーション値を70万 至400nmに調節することがより好ましい。液晶表示 装置に二枚の光学的異方性セルロースアセテートフイル ムを使用する場合、フイルムのRthレターデーション値 は70乃至200nmであることが好ましい。液晶表示 装置に一枚の光学的異方性セルロースアセテートフイル ムを使用する場合、フイルムのRthレターデーション値 は150乃至400nmであることが好ましい。

【0018】光学補償シートを λ / 4 板として使用する 場合は、波長450nmで測定したReレターデーショ ン値 (Re 450) が100乃至125nmであり、か つ波長590nmで測定したReレターデーション値 (Re590) が120乃至160nmであり、そし て、Re590-Re450≥2nmの関係を満足する ことが好ましい。Re590-Re450≥5nmであ ることがさらに好ましく、 $Re590-Re450 \ge 1$ 0 n m であることが最も好ましい。

【0019】[カール値]カール値は、アメリカ国家規格 協会の規定する測定方法 (ANSI/ASCPH1.2

リマーフイルムを、幅方向に35mm、長手方向に2m mの大きさに切り取った後、カール板に設置する。これ を温度25℃、相対湿度65%の環境下に1時間調湿後 カール値を読みとる。そして同様に、ポリマーフイルム を、幅方向に2mm、長手方向に35mmの大きさに切 り取った後、カール板に設置する。これを温度25℃、 相対湿度65%の環境下に1時間調湿後カール値を読み とる。一般にカールは、幅方向、長手方向の二方向で測 定するが、本明細書中、カール値とは、両者のうちの大 きい値を意味する。カール値は、曲率半径(m)の逆数 で表す。フイルムの流延時の支持体(ドラムまたはバン ドなど)に接する面が内巻きになるカールを+(プラ ス)、外巻きになるカールを一(マイナス)で表示す る。ポリマーフイルムのカール値の絶対値は、0乃至2 0/mの範囲にあることが好ましく、0乃至15/mの 範囲にあることがさらに好ましい。以上のような性質を 有する光学補償シートあるいはそれを応用した λ / 4 板 は、以下に述べる材料と方法により製造することができ

【0020】 [セルロースアセテート] 本発明では、酢 化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテ ートを使用する。酢化度とは、セルロース単位質量当た りの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91 (セルロースアセテート等の試験法) にお けるアセチル化度の測定および計算に従う。セルロース エステルの粘度平均重合度(DP)は、250以上であ ることが好ましく、290以上であることがさらに好ま しい。また、本発明に使用するセルロースエステルは、 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるMw/ Mn(Mwは質量平均分子量、Mnは数平均分子量)の 分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なMw/Mn の値としては、1.0乃至1.7であることが好まし く、1. 3乃至1. 65であることがさらに好ましく、 1. 4乃至1. 6であることが最も好ましい。

【0021】 [レターデーション上昇剤] セルロースア セテートフイルムのレターデーションを調整するため、 少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレタ ーデーション上昇剤として使用する。芳香族化合物は、 セルロースアセテート100質量部に対して、0.01 乃至20質量部の範囲で使用する。 芳香族化合物は、セ ルロースアセテート100質量部に対して、0.05乃 至15質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1 乃至10質量部の範囲で使用することがさらに好まし い。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香 族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、 芳香族性ヘテロ環を含む。

【0022】芳香族炭化水素環は、6員環(すなわち、 ベンゼン環)であることが特に好ましい。芳香族性ヘテ ロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ 9-1985、Method-A) に従い測定した。ポ 50 環は、5員環、6員環または7員環であることが好まし

く、5員環または6員環であることがさらに好ましい。 芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。 ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原 子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテ ロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、 オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、 イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フ ラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピ リダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1,3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベン 10 ゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサ ゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾー ル環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環およ び1,3,5ートリアジン環がさらに好ましい。芳香族 化合物は、少なくとも一つの1,3,5-トリアジン環 を有することが特に好ましい。

【0023】芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2 乃至20であることが好ましく、2万至12であること がより好ましく、2乃至8であることがさらに好まし く、2乃至6であることが最も好ましい。二つの芳香族 環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合 する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は 形成できない)。結合関係は、(a)~(c)のいずれ でもよい。

【0024】(a)の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮 合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン 環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン 環、アセナフチレン環、ナフタセン環、ピレン環、イン ドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾ チオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール 環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベン ゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメ ン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キ ナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジ ン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、 フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フ ェノチアジン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン 環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、ア 40 ズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベン ゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリア ゾール環およびキノリン環が好ましい。(b)の単結合 は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好 ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、 二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環 を形成してもよい。

【0025】(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素 原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン

一、一NH一、一S一またはそれらの組み合わせである ことが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下 に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆に なってもよい。

c1:-CO-O-

c2:-CO-NH-

c3:-アルキレン-O-

c4:-NH-CO-NH-

c5:-NH-CO-O-

c6:-O-CO-O-

c7:-O-アルキレン-O-

c8:-CO-アルケニレン-

c9:-CO-アルケニレン-NH-

c 10:-CO-アルケニレン-O-

c11:-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-C Oーアルキレンー

c 1 2:-O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O - C O - アルキレン - O -

c 1 3:-O-CO-アルキレン-CO-O-

c14:-NH-CO-アルケニレンー

c15:-O-CO-アルケニレンー

【0026】芳香族環および連結基は、置換基を有して いてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、C 1、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シア ノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファ モイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキ ニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アル コキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボ ニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル 基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族 置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換 スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香 族性複素環基が含まれる。

【0027】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であ ることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル 基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。 アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボ キシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有して いてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例 には、メチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシル、2 ーヒドロキシエチル、4ーカルボキシブチル、2ーメト キシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれ る。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であること が好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基 の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。 アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。ア ルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセ ニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2万至 8であることが好ましい。環状アルキケニル基よりも鎖 基、アルケニレン基、アルキニレン基、一CO一、一〇 50 状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が

特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有して いてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブ チニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

11

【0028】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至1 0であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、ア セチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂 肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1万至10である ことが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセ トキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1万 至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置 換基(例、アルコキシ基)を有していてもよい。アルコ キシ基の(置換アルコキシ基を含む)例には、メトキ シ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含ま れる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至 10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の 例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニル が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子 数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカ ルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノ およびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0029】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至1 2であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メ チルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。 アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1万至8である ことが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタ ンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。、脂 肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが 好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含 まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1万 至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の 例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド およびnーオクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族 置換アミノ基の炭素原子数は、1万至10であることが 好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミ ノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノ が含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数 は、2万至10であることが好ましい。脂肪族置換カル バモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチ ルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル 基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂 肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモ イルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族 置換ウレイド基の炭素原子数は、2万至10であること が好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウ レイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペ リジノおよびモルホリノが含まれる。レターデーション 上昇剤の分子量は、300万至800であることが好ま しい。

【0030】[赤外線吸収剤]各波長におけるレターデ ーション値を調整するため、赤外線吸収剤をポリマーフ 50

イルムに添加することができる。赤外線吸収剤は、ポリ マー100重量部に対して、0.01乃至5重量部の範 囲で使用することが好ましく、0.02乃至2重量部の 範囲で使用することがより好ましく、0.05乃至1重 量部の範囲で使用することがさらに好ましく、0.1万 至0.5重量部の範囲で使用することが最も好ましい。 二種類以上の赤外線吸収剤を併用してもよい。赤外線吸 収剤は、750乃至1100nmの波長領域に最大吸収 を有することが好ましく、800乃至1000nmの波 長領域に最大吸収を有することがさらに好ましい。赤外 線吸収剤は、可視領域に実質的に吸収を有していないこ とが好ましい。

【0031】赤外線吸収剤としては、赤外線吸収染料ま たは赤外線吸収顔料を用いることが好ましく、赤外線吸 収染料を用いることが特に好ましい。赤外線吸収染料に は、有機化合物と無機化合物が含まれる。有機化合物で ある赤外線吸収染料を用いることが好ましい。有機赤外 線吸収染料には、シアニン化合物、金属キレート化合 物、アミニウム化合物、ジイモニウム化合物、キノン化 合物、スクアリリウム化合物およびメチン化合物が含ま れる。赤外線吸収染料については、色材、61 [4] 2 15-226(1988)、および化学工業、43-5 3 (1986、5月) に記載がある。

【0032】赤外線吸収機能あるいは吸収スペクトルの 観点で染料の種類を検討すると、ハロゲン化銀写真感光 材料の技術分野で開発された赤外線吸収染料が優れてい る。ハロゲン化銀写真感光材料の技術分野で開発された 赤外線吸収染料には、ジヒドロペリミジンスクアリリウ ム染料 (米国特許5380635号明細書および特願平 8-189817号明細書記載)、シアニン染料(特開 昭62-123454号、同3-138640号、同3 -211542号、同3-226736号、同5-31 3305号、同6-43583号の各公報、特願平7-269097号明細書および欧州特許0430244号 明細書記載)、ピリリウム染料(特開平3-13864 0号、同3-211542号の各公報記載)、ジイモニ ウム染料 (特開平3-138640号、同3-2115 42号の各公報記載)、ピラゾロピリドン染料(特開平 2-282244号記載)、インドアニリン染料(特開 平5-323500号、同5-323501号の各公報 記載)、ポリメチン染料(特開平3-26765号、同 4-190343号の各公報および欧州特許37796 1号明細書記載)、オキソノール染料(特開平3-93 46号明細書記載)、アントラキノン染料(特開平4-13654号明細書記載)、ナフタロシアニン色素(米 国特許5009989号明細書記載)およびナフトラク タム染料 (欧州特許568267号明細書記載) が含ま れる。

【0033】 [セルロースアセテートフイルムの製造] ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフイ ルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフイルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、一〇一、一〇〇一および一〇〇一)のいずれかを二つ以上 10有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

13

【0034】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例 には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジ メトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキ ソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネ トールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類 20 の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケ トン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメ チルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至 12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピ ルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテー ト、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含ま れる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、 2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノー ルおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。 ハロゲン 化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好 ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化 水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲ ン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている 割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、3 0 乃至 7 0 モル%であることがより好ましく、3 5 乃至 65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60 モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリド が、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の 有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0035】一般的な方法でセルロースアセテート溶液 40 を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度(常温または高温)で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素(特にメチレンクロリド)を用いることが好ましい。セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒(主溶媒)中には、後述する50

任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温 (0 乃至 4 0 $\mathbb{C})$ でセルロースアセテートと有機溶媒とを撹拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で撹拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は 4 0 \mathbb{C} 以上であり、好ましくは 6 0 乃至 2 0 \mathbb{C} であり、さらに好ましくは 8 0 乃至 1 1 0 \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C}

【0036】各成分は予め粗混合してから容器に入れて もよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は撹拌 できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の 不活性気体を注入して容器を加圧することができる。ま た、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。 あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加しても よい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好 ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いる ことができる。また、容器の外部にプレートヒーターを 設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を 加熱することもできる。容器内部に撹拌翼を設けて、こ れを用いて撹拌することが好ましい。撹拌翼は、容器の 壁付近に達する長さのものが好ましい。撹拌翼の末端に は、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けるこ とが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を 設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。 調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるい は、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0037】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを撹拌しながら徐々に添加する。セルロースアセテートの量は、この混合物中に10万至40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10万至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0038】次に、混合物を-100乃至-10℃(好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃)に 冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴(-75℃)や冷却したジエチレングリコール溶液(-30乃至-20℃)中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は 固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12

℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速 いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限で あり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして1 00℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、 冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷 却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間 で割った値である。

【0039】さらに、これを0乃至200℃ (好ましく

15

は0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、 最も好ましくは0乃至50℃)に加温すると、有機溶媒 中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中 に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加 温速度は、4 ℃ / 分以上であることが好ましく、8 ℂ / 分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上で あることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好まし いが、10000℃/秒が理論的な上限であり、100 0℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が 実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始す る時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始して から最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値で 20 ある。以上のようにして、均一な溶液が得られる。な お、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り 返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視によ り溶液の外観を観察するだけで判断することができる。 【0040】冷却溶解法においては、冷却時の結露によ る水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ま しい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、 加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができ る。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を 用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート (酢化度:60.9%、粘度平均重合度:299)を冷 却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量 %の溶液は、示差走査熱量測定(DSC)によると、3 3℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在 し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、 この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移 温度プラス10℃程度の温度で保存する必要がある。た だし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの 酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒 により異なる。

【0041】調製したセルロースアセテート溶液(ドー プ) から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセ テートフイルムを製造する。ドープには、前記のレター デーション上昇剤を添加することが好ましい。ドープ は、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させて フイルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が1 8乃至35%となるように濃度を調整することが好まし い。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げて おくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流 延および乾燥方法については、米国特許2336310 50

号、同2367603号、同2492078号、同24 92977号、同2492978号、同2607704 号、同2739069号、同2739070号、英国特 許640731号、同736892号の各明細書、特公 昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60 -176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面 温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延するこ とが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥す ることが好ましい。得られたフイルムをドラムまたはバ ンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次 温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させるこ ともできる。以上の方法は、特公平5-17844号公 報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取り までの時間を短縮することが可能である。この方法を実 施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温 度においてドープがゲル化することが必要である。

【0042】セルロースアセテートフイルムには、機械 的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するため に、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、 リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられ る。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェ ート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TC P) が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル 酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フ タル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DM P)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレ ート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジ フェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシル フタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステル の例には、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACT E) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACT B) が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例に は、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、 セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが 含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(DMP、DE P、DBP、DOP、DPP、DEHP) が好ましく用 いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤 の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25 質量%であることが好ましく、1乃至20質量%である ことがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが 最も好ましい。

【0043】セルロースアセテートフイルムには、劣化 防止剤(例、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁 止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)を添加して もよい。劣化防止剤については、特開平3-19920 1号、同5-1907073号、同5-194789 号、同5-271471号、同6-107854号の各 公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶 液 (ドープ) の 0. 01乃至1質量%であることが好ま

しく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フイルム表面への劣化防止剤のブリードアウト(滲み出し)が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、トリベンジルアミン(TBA)を挙げることができる。

【0044】セルロースアセテートフイルムは、さらに延伸処理によりレターデーションをを調整することがで 10 きる。延伸倍率は、3乃至100%であることが好ましい。セルロースアセテートフイルムの厚さは、40乃至 140 μ mであることが好ましく、70乃至120 μ m であることがさらに好ましい。

【0045】[セルロースエステルフイルムのカールコントロール処理] セルロースエステルフイルムのカールさせたい表面に、蒸気を吹き付けることで所望のカール値を得ることができる。具体的は、発生したカールの外側の面に蒸気を吹き付ければよい。吹き付ける蒸気としては、水、塩化メチレン、酢酸メチル、アセトン、あるいは、それらの混合物を蒸発させた蒸気であることが好ましい。蒸気として水蒸気を用いる場合の水蒸気の温度は、100乃至150℃の範囲にあることが好ましい。好ましい蒸気の一例として、蒸気の主成分を塩化メチレンおよび酢酸メチルとする蒸気を挙げることができる。この場合、塩化メチレンと酢酸メチルの合計が蒸気全体に対して、100~50質量%の範囲含み、さらに、アセトンを0乃至50質量%の範囲含む蒸気であることがさらに好ましい。

【0046】[偏光板] 偏光板は、偏光膜およびその両 30 側に配置された二枚の透明保護膜からなる。一方の保護 膜として、上記のセルロースアセテートフイルムを用い ることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースア セテートフイルムを用いてもよい。偏光膜には、ヨウ素 系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン 系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜 は、一般にポリビニルアルコール系フイルムを用いて製 造する。セルロースアセテートフイルムの遅相軸と偏光 膜の透過軸とは、実質的に平行になるように配置する。 また、セルロースアセテートフイルムを2/4板として 40 使用する場合は、λ/4板の面内の遅相軸と偏光膜の透 過軸との角度が実質的に45°になるように配置する。 実質的に45°とは、40乃至50°であることを意味 する。 λ / 4 板の面内の遅相軸と偏光膜の透過軸との角 度は、41乃至49°であることが好ましく、42乃至 48°であることがより好ましく、43乃至47°であ ることがさらに好ましく、44乃至46°であることが 最も好ましい。 λ / 4 板の面内の遅相軸と偏光膜の透過 軸との角度が実質的に45°になるように配置すること で円偏光板を形成することができる。

【0047】 [$\lambda/4$ 板の用途] $\lambda/4$ 板または円偏光板は、光ディスクの書き込み用ピックアップに使用される $\lambda/4$ 板、あるいは反射防止膜として用いることができる。また、様々な表示装置において、 $\lambda/4$ 板または円偏光板を利用できる。 $\lambda/4$ 板や円偏光板が利用できる表示装置には、カソード・レイ・チューブ(CR T)、プラズマ・ディスプレイ・パネル(PDP)、フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)、無機ELデバイス、有機ELデバイスや液晶表示装置がある。本発明に従う $\lambda/4$ 板や円偏光板を用いることができる。本発明に従う $\lambda/4$ 板や円偏光板を用いることができる。流晶表示装置では、位相差板を光学補償に用いることもできる。 $\lambda/4$ 板または円偏光板は、液晶表示装置、特に反射型液晶表示装置において有利に用いることができる。

【0048】 [液晶表示装置] 上記のセルロースアセテートフイルムからなる光学補償シート、または上記のセルロースアセテートフイルムを用いた偏光板は、液晶表示装置に好ましく用いられる。その液晶表示装置の特徴により、光学異方性セルロースアセテートフイルム(光学補償シート)のレターデーションは適当な値が決定される

[透過型液晶表示装置]透過型液晶表示装置は、液晶セ ルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。 液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持してい る。光学補償シートは、液晶セルと一方の偏光板との間 に、一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板 との間に二枚配置する。二枚のセルロースアセテートフ イルムを使用する場合、フイルムのRthレターデーシ ョン値は70乃至200nmであることが好ましい。一 枚のセルロースアセテートフイルムを使用する場合、フ イルムのRthレターデーション値は150乃至400 nmであることが好ましい。偏光板では、液晶セルと偏 光膜との間に配置される透明保護膜として、上記のセル ロースアセテートフイルムを用いる。一方の偏光板の (液晶セルと偏光膜との間の) 透明保護膜のみ上記のセ ルロースアセテートフイルムを用いるか、あるいは双方 の偏光板の(液晶セルと偏光膜との間の)二枚の透明保 護膜に、上記のセルロースアセテートフイルムを用い る。液晶セルは、VAモードまたはTNモードであるこ とが好ましい。

【0049】VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625および特公平7-69536号公報記載)に加えて、(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した液晶セルが含まれる。具体的には、MVA(SID97、Digest of tech. Papers(予

稿集) 28 (1997) 845、SID99、Digest o f tech. Papers (予稿集) 30 (1999) 206及び 特開平11-258605号公報記載)、SURVAI VAL (月刊ディスプレイ、第6巻、第3号 (199 9) 14記載)、PVA (Asia Display9 8、Proc. of the 18th Inter. Display res. Conf. (予稿 集) (1998) 383記載)、Para-A (LCD/ PDP International '99で発表)、 DDVA (SID98、Digest of tech. Papers (予稿 集) 29 (1998) 838記載)、EOC (SID9 8、Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (199 8) 319記載)、PSHA(SID98、Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 1081記 載)、RFFMH (Asia Display 98, Pro c. of the 18th Inter. Display res. Conf. (予稿集) (1998) 375記載)、HMD(SID98、Dige st of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 702 記載)が含まれる。その他に(3)棒状液晶性分子を電 圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじ れマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモー ド)の液晶セル(IWD'98、Proc. of the 5[™] Int er. Display Workshop.(予稿集)(1998)143記 載))も含まれる。

【0050】 TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに60乃至120°にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

【0051】 [反射型液晶表示素子] 図1は、反射型液 晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。図1に 示す反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板 (1)、反射電極(2)、下配向膜(3)、液晶層 (4)、上配向膜(5)、透明電極(6)、上基板 (7)、λ/4板(8)、そして偏光膜(9)からな る。下基板(1)と反射電極(2)が反射板を構成す る。下配向膜(3)~上配向膜(5)が液晶セルを構成 する。 λ / 4 板 (8) は、反射板と偏光膜 (9) との間 の任意の位置に配置することができる。カラー表示の場 合には、さらにカラーフィルター層を設ける。カラーフ ィルター層は、反射電極(2)と下配向膜(3)との 間、または上配向膜(5)と透明電極(6)との間に設 けることが好ましい。図1に示す反射電極(2)の代わ りに透明電極を用いて、別に反射板を取り付けてもよ い。透明電極と組み合わせて用いる反射板としては、金 属板が好ましい。反射板の表面が平滑であると、正反射 成分のみが反射されて視野角が狭くなる場合がある。そ のため、反射板の表面に凹凸構造(特許275620号 公報記載)を導入することが好ましい。反射板の表面が 平坦である場合は(表面に凹凸構造を導入する代わり に)、偏光膜の片側(セル側あるいは外側)に光拡散フ イルムを取り付けてもよい。

【0052】液晶セルは、TN (Twisted Ne matic)型、STN (Supper Twist ed Nematic)型またはHAN (Hybrid Aligned Nematic)型であることが好 ましい。TN型液晶セルのツイスト角は、40乃至10 0°であることが好ましく、50乃至90°であること がさらに好ましく、60乃至80°であることが最も好 ましい。液晶層の屈折率異方性(Δn)と液晶層の厚み (d) との積 (Δnd) の値は、0.1万至0.5・μ mあることが好ましく、0. 2 乃至 0. 4 μ mあること がさらに好ましい。STN型液晶セルのツイスト角は、 180万至360°であることが好ましく、220万至 270°であることがさらに好ましい。液晶層の屈折率 異方性 (Δ n) と液晶層の厚み (d) との積 (Δ n d) の値は、0.3万至 1.2μ mあることが好ましく、 0. 5乃至1. 0μmあることがさらに好ましい。HA N型液晶セルは、片方の基板上では液晶が実質的に垂直 に配向しており、他方の基板上のプレチルト角が0乃至 45°であることが好ましい。液晶層の屈折率異方性 (Δn) と液晶層の厚み (d) との積 $(\Delta n d)$ の値 は、0.1乃至1.0μmあることが好ましく、0.3 乃至0.8μmあることがさらに好ましい。液晶を垂直 配向させる側の基板は、反射板側の基板であってもよい し、透明電極側の基板であってもよい。反射型液晶表示 装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示で あるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時 に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモ ードでも用いることができる。ノーマリーホワイトモー ドの方が好ましい。

【0053】[ゲストホスト反射型液晶表示素子]図2 は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の代表的な態様を 示す断面模式図である。図2に示すゲストホスト反射型 液晶表示素子は、下基板(11)、有機層間絶縁膜(1 金属反射板(13)、λ/4板(14)、下透明 電極(15)、下配向膜(16)、液晶層(17)、上 配向膜(18)、上透明電極(19)、光拡散板(2 0) 、上基板 (21) および反射防止層 (22) が、こ の順に積層された構造を有する。下基板 (11) および 上基板(21)は、ガラス板またはプラスチックフイル ムからなる。下基板(11)と有機層間絶縁膜(12) との間には、TFT (23) が取り付けられている。液 晶層(17)は、液晶と二色性色素との混合物からな る。液晶層は、スペーサー(24)により形成されてい るセルギャップに液晶と二色性色素との混合物を注入し て得られる。光拡散板(20)を設ける代わりに、金属 反射板(13)の表面に凹凸を付けることで、金属反射 板(13)に光拡散機能を付与してもよい。反射防止層 (22) は、反射防止機能に加えて、防眩機能も有して 50 いることが好ましい。

【0054】図3は、ゲストホスト反射型液晶表示素子 の別の代表的な態様を示す断面模式図である。図3に示 すゲストホスト反射型液晶表示素子は、下基板 (3 1)、有機層間絶縁膜(32)、コレステリックカラー 反射板(33)、 \(\lambda/4\) (34)、下透明電極(3 5)、下配向膜(36)、液晶層(37)、上配向膜 (38)、上透明電極(39)、上基板(41)および 反射防止層(42)が、この順に積層された構造を有す る。下基板 (31) および上基板 (41) は、ガラス板 またはプラスチックフイルムからなる。下基板(31) と有機層間絶縁膜(32)との間には、TFT(43) が取り付けられている。 λ/4板(34)は、光拡散板 としても機能させてもよい。液晶層(37)は、液晶と 二色性色素との混合物からなる。液晶層は、スペーサー (44)により形成されているセルギャップに液晶と二 色性色素との混合物を注入して得られる。上透明電極 (39) と上基板 (41) との間には、ブラックマトリ ックス(45)が取り付けられている。反射防止層(4 2) は、反射防止機能に加えて、防眩機能も有している ことが好ましい。

【0055】本発明に従う $\lambda/4$ 板は、図1で説明したの反射型液晶表示装置の $\lambda/4$ 板(8)、そして、図2および図3で説明したゲストホスト反射型液晶表示素子*

22

[0056]

【実施例】 (光学特性の測定) 作製したポリマーフイルム (光学補償シート) について、エリプソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長450 nm、550 nmおよび590 nmにおけるレターデーション (Re) 値およびRthレターデーションを測定した。

【0057】 [実施例1]

(光学補償シートの作製)下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

[0058]

セルロースアセテート溶液組成

酢化度60.9%のセルロースアセテート100質量部トリフェニルホスフェート (可塑剤)7.8質量部ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)3.9質量部メチレンクロライド (第1溶媒)300質量部メタノール (第2溶媒)54質量部1ーブタノール (第3溶媒)11質量部

【0059】別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

【0060】 【化1】

【0061】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剤量が15質量%のフイルムを、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま50℃で30秒間保持した後クリップを外してセルロースアセテートフイルムを製造した。得られたフイルムの膜厚は 80μ mあった。さらに、得られたポリマーフイルムには一カールが発生した。

50 た。発生したカールの外側の面に対して、125℃の水

蒸気を吹き付けた。このときのフイルムの温度は90 で、吹き付ける水蒸気量は5 k g/時間、吹き付け時間は5 秒であった。得られたポリマーフイルム(光学補償シート)TAC-1について、光学特性とカールを測定した。結果は第1 表に示す。

【0062】[実施例2]

(光学補償シートの作製)実施例 1 と同様に、セルロースアセテートフイルムを作製した。吹き付ける蒸気として塩化メチレンガスを用い、フイルムの温度を 40° 、吹き付ける蒸気量を 5 k g/時間、吹き付け時間を 5 秒 10にした以外は実施例 1 と同様にカールコントロール処理*

*を行い、光学補償シートを作製した。得られたポリマーフイルム(光学補償シート)TAC-2について、光学特性とカールを測定した。結果は第1表に示す。

【0063】[比較例1]

(光学補償シートの作製) 実施例1と同様に、セルロースアセテートフイルムを作製した。カールコントロール処理は行わなかった。得られたポリマーフイルム(光学補償シート) TAC-3について、光学特性とカールを測定した。結果は第1表に示す。

[0064]

【表1】

第1表

【0065】[実施例3]

(偏光板の作製)延伸したポリビニルアルコールフイルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例1で作製したセルロースアセテートフイルムTAC-1をケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。TAC-1と偏光膜の長手方向が平行になる様に貼り付け、TAC-1の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は0°とした。市販のセルローストリアセテートフイルム(フジタックTD80UF、富士写真フイルム(株)製)をケン化処理30し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

【0066】 [実施例4] 実施例2で作製したセルロースアセテートフイルムTAC-2を用いた以外は、実施例3と同様にして、偏光板を作製した。 ※

※【0067】 [比較例2] 比較例1 で作製したセルロースアセテートフイルムTAC-3 を用いた以外は、実施例3 と同様にして、偏光板を作製した。

【0068】[偏光板の評価]

(偏光板中の気泡の確認) 実施例3、4および比較例2 で作製した偏光板について、偏光板中の気泡の有無を目 視で調べた。結果を第2表に示す。

(偏光板の耐久性評価) 実施例3、4および比較例2で作製した偏光板をアクリル系接着剤を用いてガラス板に貼り付け、恒温、加圧下でエイジングした後、90℃の恒温槽に入れ、1000時間放置した。そして、光学補償シートと偏光膜の剥離の有無、および気泡の発生の有無を目視で調べた。結果を第2表に示す。

[0069]

【表2】

第2表

	偏光板中の気泡		生評価	
		剥離	気泡 	
実施例3	なし	なし	なし	
実施例4	なし	なし	なし	
比較例2	あり	あり	あり	

【0070】(垂直配向型液晶セルへの実装による視野角評価)垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置(VL-1530S、富士通(株)製)に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例3、4および比較例2で作製した偏光板50

を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を 介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り 付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そし て、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になる ように、クロスニコル配置とした。作製した液晶表示装

置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELD IM社製)を用いて視野角特性を測定した。コントラスト10、階調反転の無い視野角領域の結果を第3表に示す。

(TN型液晶セルへの実装による視野角評価) TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ (株) 製) に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例3、4および比較例2で作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り*10

*付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて視野角特性を測定した。コントラスト10、階調反転の無い視野角領域の結果を第3表に示す。

[0071]

【表3】

第3表

	垂直配向型液晶セルの視野角		TN型液晶セルの視野角		
	上下	左右	上下	左右	
実施例3	> 1 6 0 °	>160°	4 5°	160°	
実施例4	> 1 6 0 °	> 1 6 0 °	45°	160°	
比較例 2	> 1 6 0 °	> 1 6 0 °	4 5°	1 6 0°	

【0072】[実施例5]

20※テート溶液 (ドープ) を調製した。

(光学補償シートの作製)下記の組成のセルロースアセ※

[0073]

セルロー	スア	セテー	卜溶液組成
------	----	-----	-------

酢化度59.7%のセルロースアセテート	117.87質量部
実施例 1 のレターデーション上昇剤	1. 18質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	9.19質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	4.60質量部
トリベンジルアミン	2. 36質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	609.37質量部
メタノール(第2溶媒)	53.00質量部
1ーブタノール(第3溶媒)	11質量部

【0074】得られたドープを、ガラス板上に流延し、 室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥させた。乾燥 後の溶剤残留量は25質量%であった。セルロースアセ テートフイルムをガラス板から剥離し、100℃で10 分間乾燥した後、120℃で20分間乾燥させた。乾燥 後の残留溶剤量は2.1%であった。乾燥させたフイル ムを適当な大きさに切断した後、130℃で流延方向と 40 は平行な方向に1.4倍に延伸した。延伸方向と垂直な 方向は、自由に収縮できるようにした。延伸後、そのま まの状態で室温雰囲気下に取り出し冷却した。得られた フイルムの膜厚は102μmあった。また、溶剤残留量 は0.1質量%であった。さらに、得られたポリマーフ イルムに発生したカールの外側の面に対して、125℃ の水蒸気を吹き付けた。このときのフイルムの温度は9 0℃で、吹き付ける水蒸気量は5kg/時間、吹き付け 時間は5秒であった。得られたポリマーフイルム(光学 補償シート) TAC-4について、光学特性とカールを 50

測定した。結果は第4表に示す。

【0075】 [実施例6]

(光学補償シートの作製)吹き付ける蒸気として塩化メチレンガスを用い、フイルムの温度を40℃、吹き付ける水蒸気量を5kg/時間、吹き付け時間を5秒にした以外は実施例5と同様にして、ポリマーフイルムを作製した。得られたポリマーフイルム(光学補償シート)TAC-5について、光学特性とカールを測定した。結果は第4表に示す。

【0076】 [比較例3]

(光学補償シートの作製) 蒸気の吹き付け処理をしなかったこと以外は実施例5の作製と同様にして、ポリマーフィルムを作製した。得られたポリマーフイルム(光学補償シート) TAC-6について、光学特性とカールを測定した。結果は第4表に示す。

[0077]

【表4】

第4表

光学補償	R 6	>	Rth	カール値
シート	4 5 0 n m	5 5 0 n m	5 5 0 n m	25℃、65%RH
実施例5	116nm	1 3 7 n m	137nm	- 7
実施例6	1 1 6 n m	$1\ 3\ 7\ n\ m$	$1\ 3\ 7\ n\ m$	- 5
比較例3	116 n m	1 3 7 n m	1 3 7 n m	-25

【0078】 [実施例7]

(円偏光板の作製) 延伸したポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例5で作製したセルロースアセテートフイルム(TAC-4)を鹸化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。TAC-4の遅相軸と偏光軸との角度は、45°に調整した。市販のセルロースアセテートフイルム(フジタックTD80UF、フジ写真フイルム(株)製)を鹸化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして実施例3の円偏光板を作製した。得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、いずれも広い波長領域(450~590nm)において、ほぼ完全な円偏光が達成されていた。

【0079】[実施例8]

(円偏光板の作製) 実施例6で作製したセルロースアセテートフイルム (TAC-5) を用いた以外は、実施例7と同様にして円偏光板を作成した。得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、いずれも広い波長領域

($450\sim590$ nm) において、ほぼ完全な円偏光が 達成されていた。

【0080】[比較例4]

10* (円偏光板の作製) 比較例3で作製したセルロースアセ テートフイルム (TAC-6) を用いた以外は、実施例 7と同様にして円偏光板を作成した。

【0081】 (円偏光板の評価)

(1) 円偏光板中の気泡の確認

実施例7、8および比較例4で作製した円偏光板について、円偏光板中の気泡の有無を目視で調べた。結果を第5表に示す。

(2) 円偏光板の耐久性評価

実施例7、8および比較例4で作製した円偏光板を、ア 20 クリル系接着剤を用いてガラス板に貼り付け、高温、加 圧下でエイジングした後、90℃の恒温槽に入れ、10 00時間放置た。そして、光学補償シートと偏光膜の剥 離の有無、および気泡の発生の有無を目視で調べた。結 果を第5表に示す。

(3) 実装による視野角評価

実施例7、8および比較例4で作製した円偏光板を反射型液晶パネルに実装し、測定機(EZ Contrast 160D、ELDIM社製)を用いて視野角特性を測定した。コントラスト3の視野角領域の結果を第5表に示す。

30 [0082]

* 【表5】

第5表

円偏光板	円偏光板中の気泡	耐久性評価		視野角	
		剥離	気泡	上下	左右
実施例7	なし	なし	 なし	1 3 1°	121°
実施例8	なし	なし	なし	131°	121°
比較例4	あり	あり	あり	131°	120°

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、反射型液晶表示装置の基本的な構成を 示す模式図である。

【図2】図2は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の代表的な態様を示す断面模式図である。

【図3】図3は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の別の代表的な態様を示す断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 下基板
- 2 反射電極

- 3 下配向膜
- 4 液晶層
- 5 上配向膜
- 6 透明電極
- 7 上基板
- 8 λ/4板
- 9 偏光膜
- 11 下基板
- 12 有機層間絶縁膜
- 50 13 金属反射板

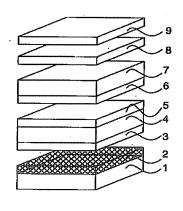
- 14 λ/4板
- 15 下透明電極
- 16 下配向膜
- 17 液晶層
- 18 上配向膜
- 19 上透明電極
- 20 光拡散板
- 21 上基板
- 22 反射防止層
- 23 TFT
- 24 スペーサ
- 3 1 下基板

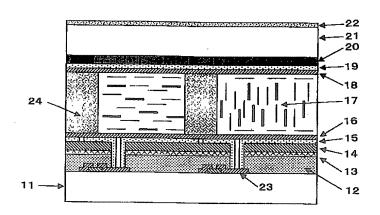
* 3 2 有機層間絶縁膜

- 33 コレステリックカラー反射板
- 34 λ/4板
- 35 下透明電極
- 36 下配向膜
- 37 液晶層
- 38 上配向膜
- 39 上透明電極
- 4 1 上基板
- 10 42 反射防止層
 - 44 スペーサ
- * 45 ブラックマトリックス

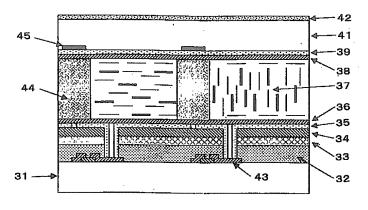
【図1】

【図2】





【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷
// C 0 8 L 1:10

識別記号

FΙ

テーマコート (参考)

C 0 8 L 1:10

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA03 BA07 BA26 BA27

BB03 BB33 BB43 BB51 BB62

BC02 BC14 BC22

2H091 FA08X FA08Z FA11X FA14Z

FB02 HA07 HA10 HA12 KA02

KA03 KA10 LA04 LA11 LA12

4F071 AA09 AA80 AC03 AC05 AC15

AC19 AE04 AE19 AF13 AF31

AF31Y AF35 AF35Y AF47

AII19 BA02 BB02 BB07 BC01

BC12

4F073 AA10 AA32 BA03 BB01 EA04